

JP 2009-280800 A 2009.12.3

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-280800

(P2009-280800A)

(43) 公開日 平成21年12月3日 (2009.12.3)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)		
<b>C O 8 J</b>	<b>3/20</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C O 8 J</b>	<b>3/20</b>	<b>C E P Z</b>	<b>4 F O 7 O</b>
<b>C O 8 L</b>	<b>1/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C O 8 L</b>	<b>1/08</b>		<b>4 J O O 2</b>

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2009-102427 (P2009-102427)	(71) 出願人	506314450
(22) 出願日	平成21年4月20日 (2009.4.20)		瀧上 真知子
(31) 優先権主張番号	特願2008-110755 (P2008-110755)		群馬県桐生市東久方町1丁目2番23号
(32) 優先日	平成20年4月21日 (2008.4.21)	(71) 出願人	505374783
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
			茨城県那珂郡東海村村松4番地49
		(71) 出願人	591179639
			株式会社京都科学
			京都府京都市伏見区北寝小屋町15番地
		(71) 出願人	508122541
			比果産業株式会社
			京都府京都市下京区四条通り堀川西入唐津屋町530番地
		(74) 代理人	100093230
			弁理士 西澤 利夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】弾性と強度が高く、しかも保水性および耐久性に優れたゲルを安価に且つ簡便に得ることができるカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法を提供する。

【解決手段】カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩、保水剤、酸、および水を配合した混合物を混練してゲルを得ることを特徴とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩、保水剤、酸、および水を配合した混合物を混練してゲルを得ることを特徴とするカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法。

## 【請求項 2】

混合物におけるカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩の配合量は、混合物の全量に対して 3 ~ 64 質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法。

## 【請求項 3】

混合物における保水剤の配合量は、混合物の全量に対して 5 ~ 60 質量%であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法。

## 【請求項 4】

混合物に品質安定剤を配合することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法。

## 【請求項 5】

カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩と保水剤とを予め混練し、次いで、得られたカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩と保水剤との混合物と、酸水溶液とを混練することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載のカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩（CMC：carboxymethylcellulose）は、天然パルプを原料として製造され、安全性が高く、現在最も一般的に使用されている水溶性高分子である。

## 【0003】

CMC の分子間に架橋を形成することで、CMC 分子が三次元の網目構造をとり、この網目構造の内部に水をしっかりと保持したゲルが得られる。CMC の分子間に架橋を形成したゲルを得る方法として、具体的には多価金属イオンで CMC ゲルを製造する方法（例えば特許文献 1）、架橋剤を添加する方法（例えば特許文献 2）が知られている。

## 【0004】

しかしながら、これらの方法では高弾性を有するゲルを製造することは困難であるという問題点があった。

## 【0005】

また、CMC の分子間に架橋を形成したゲルを得る別の方法として、CMC に水を加えてペースト状に練り放射線を照射する方法が知られている（例えば特許文献 3）。

## 【0006】

しかしながら、この方法では放射線照射装置が必要であり、ゲル製造の簡便性に欠けるという問題点があった。

## 【0007】

以上の問題点を改善する方法として、CMC に酸を加えることによって CMC 分子間に水素結合を形成する方法を本発明者らは提案した（特許文献 4）。また、本発明者らは、ゲルの強度を上げるために非水溶性無機金属化合物（特許文献 5）や有機化合物（特許文献 6）を添加する方法を提案した。

10

20

30

40

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0008】

【特許文献1】特開平7-90121号公報

【特許文献2】特開平10-251447号公報

【特許文献3】特開2005-82800号公報

【特許文献4】特開2008-69315号公報

【特許文献5】特願2007-70145号

【特許文献6】特願2007-188845号

## 【発明の概要】

10

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

しかしながら、本発明者らの提案による方法は、上記のゲル物性やゲル製造の簡便性を改善している一方で、ゲル中の水分が蒸発し易く、保水性が要求される用途には適さない場合があるという問題点があった。また、ゲル強度が徐々に低下するために用途に制約があるという問題点があった。

## 【0010】

本発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、弾性と強度が高く、しかも保水性および耐久性に優れたゲルを安価に且つ簡便に得ることができるカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法を提供することを課題としている。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

本発明は、上記の課題を解決するために、以下のことを特徴としている。

## 【0012】

第1：カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩、保水剤、酸、および水を配合した混合物を混練してゲルを得ることを特徴とするカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法。

## 【0013】

第2：混合物におけるカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩の配合量は、混合物の全量に対して3～64質量%であることを特徴とする上記第1のカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法。

30

## 【0014】

第3：混合物における保水剤の配合量は、混合物の全量に対して5～60質量%であることを特徴とする上記第1または第2のカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法。

## 【0015】

第4：混合物に品質安定剤を配合することを特徴とする上記第1から第3のいずれかのカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法。

## 【0016】

第5：カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩と保水剤とを予め混練し、次いで、得られたカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩と保水剤との混合物と、酸水溶液とを混練することを特徴とする上記第1から第4のいずれかのカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルの製造方法。

40

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明によれば、弾性と強度が高く、しかも保水性および耐久性に優れたカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩のゲルを安価に且つ簡便に得ることができる。

## 【0018】

すなわち、多価金属イオンを使用し架橋させる製造方法や架橋剤を使用する製造方法に比べて、高弾性で保水性および耐久性に優れたゲルを得ることができ、また、放射線照射

50

装置のように高価な設備が不要であるため安価に且つ簡便にゲルを製造することができる。

【 0 0 1 9 】

さらに、酸のみを使用する製造方法、および非水溶性金属化合物や補強材としての有機化合物を添加する製造方法に比べて、保水性と耐久性に優れたゲルを得ることができる。

【 0 0 2 0 】

本発明により得られるゲルは、植物由来の材料である C M C を原料としているため環境に優しいゲルであり、家畜排せつ物処理材、排水処理材、脱臭剤、衝撃吸収材、医療用粘着材、医療用パテなどに有用である。

【図面の簡単な説明】

10

【 0 0 2 1 】

【図 1】本発明の一実施形態における C M C ゲルの製造方法の概略構成を示すフローチャートである。

【図 2】実施例 1 および比較例 1 における C M C ゲル質量の経時変化 ( 2 0 ) を示すグラフである。

【図 3】実施例 2 における C M C ゲルの圧縮破壊強度の経時変化を示すグラフである。

【図 4】比較例 2 における C M C ゲルの圧縮破壊強度の経時変化を示すグラフである。

【図 5】実施例 3 および比較例 3 における C M C ゲルの圧縮弾性率の経時変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

20

【 0 0 2 2 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 2 3 】

本発明に係る C M C ゲルの製造方法は、カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩、保水剤、酸、および水を配合した混合物を混練してゲルを得ることを特徴としている。本発明の一実施形態における C M C ゲルの製造方法の概略構成をフローチャートで図 1 に示す。

【 0 0 2 4 】

本発明に使用される C M C の具体例としては、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、カルボキシメチルセルロースカリウム塩などが挙げられる。

30

【 0 0 2 5 】

C M C のエーテル化度、粘度などは特に制限されるものではなく、場合に応じて適宜のものをを用いることができる。ここでいう粘度とは、C M C を 1 質量 % 水溶液とした場合の粘度であり、粘度の高低は分子量の高低を間接的に示している。

【 0 0 2 6 】

C M C は、保水剤、酸、および水と共に均一に混練できるものであれば、混合物に配合する形態として粉末であってもよく、水溶液であってもよい。C M C を水溶液の形態で混合物に配合する場合、混練を簡便なものとする点からは、当該水溶液の C M C 濃度は 3 質量 % 以上とすることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

40

混合物における C M C の配合量は、混合物の全量に対して好ましくは 3 ~ 6 4 質量 %、より好ましくは 5 ~ 3 0 質量 % である。C M C の配合量が少な過ぎると、十分な強度を持つ C M C ゲルが得られない場合があり、C M C の配合量が多過ぎると、混合物を均一に混練することが困難になる場合がある。

【 0 0 2 8 】

本発明において、保水剤は、得られる C M C ゲルの弾性、強度、保水性、および耐久性を向上させるために特に重要である。本発明では、C M C に酸と共に保水剤を加えることで、弾性と強度が高く、しかも保水性と耐久性に優れた C M C ゲルを得ることができる。

【 0 0 2 9 】

本発明に使用される保水剤の具体例としては、マルチトール、ラクチトール、トレハロ

50

ース、マルトース、ヒアルロン酸（例えば平均分子量 1, 200, 000 以下）、ソルビトール、エリスリトール、キシリトール、マンニトール、アルギン酸ナトリウム（平均分子量 1, 000, 000 以下）等の糖類、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、1, 5-ペンタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、ポリエチレングリコール（例えば平均分子量 200 ~ 3, 500, 000）、ポリプロピレングリコール（例えば平均分子量 300 ~ 4, 000）等の多価アルコール類、アルギン酸プロピレングリコール、三酢酸グリセロール、プロピレングリコールジアセタートなどのエステル類などが挙げられる。これらは 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0030】

10

ゲルの弾性、強度、および耐久性に優れた CMC ゲルを得るためには、ソルビトール、トレハロース、マルトース、グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、およびプロピレングリコールが好ましい。

【0031】

混合物における保水剤の配合量は、混合物の全量に対して好ましくは 5 ~ 60 質量%、より好ましくは 10 ~ 50 質量%である。保水剤の配合量が少な過ぎると、CMC ゲルの強度、弾性、保水性、および耐久性が不十分な場合があり、保水剤の配合量が多過ぎると、CMC ゲルが不均一となり十分な強度を有する CMC ゲルが得られない場合がある。

【0032】

本発明に使用される酸は、有機酸、無機酸のいずれであってもよく、その具体例としては、塩酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、硝酸、ギ酸、酢酸、乳酸、リンゴ酸、コハク酸、イタコン酸、マレイン酸、シュウ酸、クエン酸などが挙げられる。これらは 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

20

【0033】

混合物に酸を配合する形態としては、特に制限はなく酸水溶液として配合してもよく、酸単独で配合してもよいが、混練を簡便なものとする等の点から、好ましくは酸水溶液として配合される。酸水溶液として配合する場合、酸濃度は特に制限はないが、混練を簡便なものとする点からは 0.1 ~ 3 M の範囲が好ましい。酸濃度が高いとゲル化の進行が速くなる傾向にあるため、酸濃度が高過ぎるとゲル化が瞬時に進行してしまい、均一に混練することが困難になり、弾性と強度が高く保水性と耐久性に優れた CMC ゲルを得ることが困難になる場合がある。

30

【0034】

また、混合物における酸水溶液の配合量は、混合物の全量に対して好ましくは 35 ~ 87 質量%、より好ましくは 40 ~ 80 質量%である。酸水溶液の配合量が少な過ぎると、CMC ゲルが不均一となり十分な強度を有する CMC ゲルが得られない場合があり、酸水溶液の配合量が多過ぎると、十分な保水性を有する CMC ゲルを得ることが困難になる場合がある。

【0035】

本発明において、CMC ゲルの保存性と耐久性をさらに向上させるために、混合物に品質安定剤を配合することができる。品質安定剤の具体例としては、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、フェノキシエタノール、フェノキシプロパノール、安息香酸等の抗菌剤、パラオキシ安息香酸エステルなどが挙げられる。

40

【0036】

品質安定剤の使用量は、品質安定剤の種類および使用目的に応じて適宜のものとするればよく特に制限はないが、例えば混合物の全量に対して 0.1 ~ 5 質量%である。

【0037】

本発明では、上述したカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩、保水剤、酸、水、および必要に応じて品質安定剤を配合した混合物を、混練機などを用いて混練しゲルを調製する。これらの各成分の配合順序は特に制限はなく、例えば、カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩に保水剤を添加して混練した後、これに酸水溶液を添加して混練して

50

もよく、あるいはカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩に保水剤と酸水溶液を同時に添加してこれを混練してもよい。

【 0 0 3 8 】

しかしながら本発明では、カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩と保水剤とを予め混練し、次いで、得られたカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩と保水剤との混合物と、酸水溶液とを混練することで、ゲルの製造に要する時間を大幅に短縮することができる。すなわち、カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩と保水剤とを予め混ぜることによって、酸を加えた後の脱泡が容易になり、これ以外の手順、例えば保水剤と酸水溶液とを混合し、次いでこの混合液とカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩とを混練する場合等には、混練後の脱泡に要する時間が長くなる。

10

【 0 0 3 9 】

混合物の混練には、市販されている混練機を用いることができる。例えば、スクリュウ状の攪拌機などを用いて混合物を直接攪拌してもよいし、あるいは、容器に入れた混合物を、(株)シンキー製、スーパーミキサー「あわとり練太郎」のように容器を自転させながら公転させる方法で混練してもよい。

【 0 0 4 0 】

混練時において、CMCと酸を含有する混合物を混練する時の温度は、CMCの加水分解を抑制する点からは、好ましくは約70よりも低い温度に設定される。一般に混練時の温度が高いほど速やかにゲル化が進行する傾向にあるため、保水剤の種類や使用量の違いによるCMCとの混合度合いとゲル化の進行度を考慮して混練時の温度を適宜に設定し、保水剤と品質安定剤が均一に混練された状態でゲル化を進行させることが望ましい。

20

【 0 0 4 1 】

なお、CMCの濃度や酸水溶液の濃度が高い場合にもゲル化が速やかに進行する傾向にあるため、混練時の温度と合わせて適宜に設定することが望ましい。

【 0 0 4 2 】

目的とするCMCゲルは、混練後に所定温度で所定時間放置することにより得ることができる。これらの温度と放置時間の条件はゲルの使用目的などにより適宜に設定すればよい。

【 0 0 4 3 】

以上に説明した本発明の方法によれば、CMC、保水剤、酸、および水を単に混練してゲル化させることで、弾性と強度が高く、しかも保水性および耐久性に優れたCMCゲルを、特殊な装置を要せずに安価に且つ簡便に得ることができる。本発明により得られるゲルは、植物由来のCMCを原料として使用しているので、環境に優しい環境保全型のゲルでもある。従って、本発明により得られるCMCゲルは、農業、工業、医療、化粧品、食品などの広範囲の分野において利用可能であり、例えば、家畜排せつ物処理材、排水処理材、脱臭剤、触媒担体、衝撃吸収材、手芸用品、化粧用バックシート、医療用粘着材、医療用パテとして好適に使用できる。

30

【実施例】

【 0 0 4 4 】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

40

【 0 0 4 5 】

なお、下記の実施例および比較例において、CMCなどを配合した混合物の混練には(株)シンキー製、スーパーミキサー「あわとり練太郎」を使用した。

< 実施例 1 >

市販のCMC(ダイセル化学工業株式会社製、CMC 1380、エーテル化度1.36、濃度1質量%水溶液の25での粘度は1640 mPa・s)、保水剤、およびクエン酸水溶液を表1に示す組成で混練し、直径2 cm、厚さ1 cmの円柱状に試料を成型し、密閉容器に入れ、30で10日間保存した。

【 0 0 4 6 】

50

その後、試料を3つのグループに分け、各5個をシャーレにのせ、通風条件下、20、30、50 で保存し、試料の質量変化を調べた。

< 比較例 1 >

市販のCMC（ダイセル化学工業株式会社製、CMC 1380、エーテル化度1.36、濃度1質量%水溶液の25 での粘度は1640 mPa・s）およびクエン酸水溶液を表1に示す組成で混練し、直径2 cm、厚さ1 cmの円柱状に試料を成型し、密閉容器に入れ、30 で10日間保存した。

【0047】

その後、試料を3つのグループに分け、各5個をシャーレにのせ、通風条件下、20、30、50 で保存し、試料の質量変化を調べた。

【0048】

【表 1】

図2中での 記号	実施例／ 比較例	ゲル組成					
		CMC1380 (質量%)	保水剤		配合量 (質量%) *1	クエン酸水溶液	
			種類			濃度 (M)	配合量 (質量%)
◇	実施例 1	10	エチレンジグリコール		30	0.75	60
◆	実施例 1	10	グリセリン		30	0.75	60
△	実施例 1	10	ソルビトール		30	0.75	60
▲	実施例 1	10	ポリエチレンジグリコール 200		30	0.75	60
□	実施例 1	10	異性化液糖   ダイアフラクトP-O*2		30	0.75	60
○	比較例 1	10	無		0	0.5	90
●	比較例 1	10	無		0	0.75	90

\* 1 : 固形分に換算

\* 2 : サンエイ糖化 (株) 製



実施例 1 および比較例 1 の 20 での質量変化の測定結果を図 2 に示す。保水剤を加えた実施例 1 の試料ではゲルの質量減少が抑制された。これに対して保水剤を加えずに CMC とクエン酸水溶液のみを混練した比較例 1 の試料では、酸の濃度に関わらずゲルの質量減少が著しかった。実施例 1 と比較例 1 において 30 、50 で測定した結果も、傾向は図 2 と同様であった。

< 実施例 2 >

市販の CMC (ダイセル化学工業株式会社製、CMC 1380、エーテル化度 1.36、濃度 1 質量%水溶液の 25 での粘度は 1640 mPa・s)、保水剤、およびクエン酸水溶液を表 2 に示す組成で混練し、直径 2 cm、厚さ 1 cm の円柱状に試料を成型し、密閉容器に入れ、30 で保存した。なお、実施例 2 の各試料は、クエン酸量が等しくなるように調製した。

【0050】

【表 2】

図 3、4 中での 記号	実施例／ 比較例	ゲル組成				
		CMC 1380 (質量%)	保水剤		クエン酸水溶液	
			種類	配合量 (質量%)	濃度 (M)	配合量 (質量%)
○	実施例 2	10	プロピレングリコール	10	0.56	80
△	実施例 2	10	プロピレングリコール	20	0.64	70
□	実施例 2	10	プロピレングリコール	30	0.75	60
◇	実施例 2	10	プロピレングリコール	45	1	45
	実施例 2	10	エチレングリコール	30	0.75	60
	実施例 2	10	グリセリン	30	0.75	60
	実施例 2	10	ポリエチレングリコール 200	30	0.75	60
●	比較例 2	10	無	0	0.75	90
○	比較例 2	10	無	0	0.5	90

10

20

30

40

その後、各試料についてゲルの圧縮破壊強度を測定した。圧縮破壊強度は（株）島津製作所製小型卓上試験機 E Z T e s t（E Z - L）を使用し、直径 5 c m のステンレス製圧縮治具で 2 m m / 分の速度で圧縮し測定した。

#### 【 0 0 5 2 】

保水剤としてプロピレングリコールを使用した結果を図 3 に示す。プロピレングリコールの濃度の増加とともにゲル強度は高くなり、一定時間経過後にはゲル強度は一定になった。ゲル強度を測定した期間内ではゲル強度の低下はなく、耐久性を有するゲルが得られることが明らかとなった。エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコールを使用した場合にも同様にゲル強度は高く、ゲル強度の低下はゲル調製後 4 0 日間は認められなかった。

10

#### < 比較例 2 >

市販の C M C（ダイセル化学工業株式会社製、C M C 1 3 8 0、エーテル化度 1 . 3 6、濃度 1 質量 % 水溶液の 2 5 での粘度は 1 6 4 0 m P a ・ s）およびクエン酸水溶液を表 2 に示す組成で混練し、直径 2 c m、厚さ 1 c m の円柱状に試料を成型し、密閉容器に入れ、3 0 で保存した。

#### 【 0 0 5 3 】

その後、各試料について実施例 1 と同じ条件にてゲルの圧縮破壊強度を測定した。その結果を図 4 に示す。ゲル調製後 1 週間を経過すると、各試料共にゲル強度は徐々に低下した。また、ゲル強度は保水剤を配合した図 3 のゲルに比較して約 1 / 2 と低かった。

20

#### < 実施例 3 >

実施例 2 で調製した C M C 1 3 8 0 1 0 質量 %、プロピレングリコール 3 0 質量 %、0 . 7 5 M クエン酸水溶液 6 0 質量 % からなるゲルの圧縮弾性率（5 , 1 0 N）を、（株）島津製作所製小型卓上試験機 E Z T e s t（E Z - L）を用い、直径 5 c m のステンレス製圧縮治具で 2 m m / 分の速度で圧縮し測定した。

#### 【 0 0 5 4 】

なお、圧縮弾性率（5 , 1 0 N）は、応力 - ひずみ曲線において、応力 5 N、1 0 N の時のひずみをそれぞれ S 5、S 1 0 とした場合に応力の差（1 0 N - 5 N）をひずみの差（S 1 0 - S 5）で除し、単位面積当たりの値として表したものである。

#### < 比較例 3 >

比較例 2 で調製した C M C 1 3 8 0 1 0 質量 %、0 . 7 5 M クエン酸水溶液 9 0 質量 % からなるゲルの圧縮弾性率（5 , 1 0 N）を、実施例 3 と同じ条件にて測定した。

30

#### 【 0 0 5 5 】

実施例 3 および比較例 3 の測定結果を図 5 に示す。プロピレングリコールを配合した実施例 3 のゲルは、圧縮弾性率が高く、さらに圧縮弾性率の変化は測定期間内においてほとんど無く、耐久性を有する安定なゲルであった。これに対して保水剤を配合せずに C M C とクエン酸水溶液のみを混練した比較例 3 の試料では、実施例 3 のゲルに比較して圧縮弾性率は 0 . 8 倍程度であった。

#### < 実施例 4 >

市販のエーテル化度 1 . 1 5 ~ 1 . 4 5 の C M C（第一工業製薬株式会社製、セロゲン H E - 1 5 0 0 F、H E - 6 0 0 F、H E - 9 0 F の 3 種類、濃度 1 質量 % 水溶液の 2 5 での粘度は順に 3 0 0 0 m P a ・ s、9 0 0 m P a ・ s、2 0 0 m P a ・ s）、保水剤、クエン酸水溶液、および品質安定剤を表 4 に示す組成で混練し、直径 2 c m、厚さ 1 c m の円柱状に試料を成型し、密閉容器に入れ、3 0 で保存した。

40

#### 【 0 0 5 6 】

その後、ゲル物性を（株）島津製作所製小型卓上試験機 E Z T e s t（E Z - L）を使用して実施例 2、3 と同じ条件にて測定した。

#### < 比較例 4 >

市販 C M C（第一工業製薬株式会社製、セロゲン H E - 1 5 0 0 F、濃度 1 質量 % 水溶液の 2 5 での粘度は 3 0 0 0 m P a ・ s）、0 . 5 M クエン酸水溶液、および水を表 3 に示す組成で混練し、直径 2 c m、厚さ 1 c m の円柱状に試料を成型し、密閉容器に入れ

50

、 3 0 で保存した。

【 0 0 5 7 】

その後、ゲル物性を（株）島津製作所製小型卓上試験機 E Z T e s t （ E Z - L ）を使用して実施例 4 と同じ条件にて測定した。

【 0 0 5 8 】

実施例 4 および比較例 4 の測定結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 9 】

【表 3】

実施例／ 比較例	ゲル組成										物性	
	CMC		保水剤		酸水溶液			水	品質安定剤		ゲル調製後 経過時間 (日)	圧縮破壊強度 (N/mm <sup>2</sup> )
	種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	種類 [濃度 (M)]	配合量 (質量%)	種類		配合量 (質量%)			
実施例 4	セロゲン HE-1500F	7	プロピレン グリコール	30	クエン酸 [0.5]	58	0	エタノール	5	12	1.43	
実施例 4	セロゲン HE-600F	7	プロピレン グリコール	30	クエン酸 [0.5]	58	0	エタノール	5	12	1.93	
実施例 4	セロゲン HE-90F	7	プロピレン グリコール	30	クエン酸 [0.5]	58	0	エタノール	5	12	0.64	
実施例 4	セロゲン HE-1500F	7	プロピレン グリコール	30	クエン酸 [0.5]	58	0	エタノール	5	53	4.17	
実施例 4	セロゲン HE-1500F	7	プロピレン グリコール	30	クエン酸 [0.5]	58	0	エタノール	5	384	1.38	
実施例 4	セロゲン HE-1500F	7	プロピレン グリコール	30	クエン酸 [0.5]	58	0	エタノール	5	384	3.00	
実施例 4	セロゲン HE-600F	7	プロピレン グリコール	30	クエン酸 [0.5]	58	0	エタノール	5	384	>4.78	
実施例 4	セロゲン HE-90F	10	プロピレン グリコール	45	クエン酸 [0.5]	45	0	無	0	53	5.16	
実施例 4	セロゲン HE-1500F	7	エチレン グリコール	30	クエン酸 [0.5]	58	0	エタノール	5	384	1.12	
実施例 4	セロゲン HE-1500F	7	ポリエチレン グリコール 200	30	クエン酸 [0.5]	58	0	エタノール	5	384	0.84	
実施例 4	セロゲン HE-1500F	7	グリセロール 200	30	クエン酸 [0.5]	58	0	エタノール	5	384	0.73	
比較例 4	セロゲン HE-1500F	7	無	0	クエン酸 [0.5]	58	35	無	0	12	1.07	
比較例 4	セロゲン HE-1500F	10	無	0	クエン酸 [0.5]	58	5	無	0	300	0.72	

プロピレングリコールを配合した実施例 4 のゲルは、ゲル調製後 5 3 日間、更には 3 8 4 日間保存しても高い圧縮破壊強度を示した。これに対して C M C とクエン酸水溶液のみを混練した比較例 4 の試料では、実施例 4 のゲルに比較して圧縮破壊強度は低かった。実施例 2 と実施例 3 のゲルは、異なるメーカーの C M C であるが、メーカー、C M C のエーテル化度にかかわらず、保水剤を加えたゲルでは、加えないゲルよりも強度が高いことが分かる。

< 実施例 5 >

市販の C M C (ダイセル化学工業株式会社製、C M C 1 3 8 0、エーテル化度 1 . 3 6、濃度 1 質量 % 水溶液の 2 5 での粘度は 1 6 4 0 m P a · s ) 1 0 質量 %、プロピレングリコール 3 0 質量 %、0 . 5 M クエン酸水溶液、および品質安定剤を表 3 に示す組成で配合した混合物を混練し、直径 2 c m、厚さ 1 c m の円柱状に試料を成型し、密閉容器に入れ、3 0 で保存した。

10

【 0 0 6 1 】

その後、ゲル物性を (株) 島津製作所製小型卓上試験機 E Z T e s t ( E Z - L ) を使用して実施例 2、3 と同じ条件にて測定した。また、ゲル調製 3 ヶ月後において微生物の発生の有無を観察した。

< 参考例 1 >

C M C 1 3 8 0 1 0 質量 %、プロピレングリコール 3 0 質量 %、0 . 5 M クエン酸水溶液 6 0 質量 % を配合した混合物を混練し、直径 2 c m、厚さ 1 c m の円柱状に試料を成型し、密閉容器に入れ、3 0 で保存した。

20

【 0 0 6 2 】

その後、ゲル物性を実施例 5 と同じ条件にて測定した。また、ゲル調製 3 ヶ月後において微生物の発生の有無を観察した。

【 0 0 6 3 】

実施例 5 および参考例 1 の測定、観察結果を表 4 に示す。

【 0 0 6 4 】

【表 4】

実施例／比較例	0.5 M クエン酸水溶液 配合量 (質量%)	品質安定剤		微生物の発生 (ゲル調製3ヶ月後観察)	ゲル物性
		種類	配合量 (質量%)		
実施例 5	59.5	フェノキシエタノール	0.5	無	品質安定剤無添加と同様
実施例 5	55	エタノール	5	無	物性は徐々に高くなる
実施例 5	59.8	メチルパラベン	0.2	無	品質安定剤無添加と同様
参考例 1	60	なし	0	表面にカビが認められた	

実施例 5 において、品質安定剤の配合量が 1 % 未満の場合には、ゲル物性には品質安定剤による影響は認められなかった。品質安定剤としてエタノールを 5 質量 % 配合した試料ではゲル物性は向上傾向を示した。また、30 で 3 ヶ月以上ゲルを保存してもゲル中に微生物は認められず、ゲルが微生物で分解されることはなかった。

【0066】

一方、品質安定剤を配合しなかった参考例 1 のゲルでは、30 で 3 ヶ月保存後に観察したところカビが表面に認められた。

< 実施例 6 >

市販の CMC ( 第一工業製薬株式会社製、セロゲン HE - 1500F、濃度 1 質量 % 水溶液の 25 での粘度は 3000 mPa・s )、1 M クエン酸水溶液、およびプロピレングリコールを表 5 に示す組成で混練し、50 で保存した。

10

【0067】

その後、ゲルを直径 2 cm のコルクボーラーで打ち抜き、ゲル物性を ( 株 ) 島津製作所製小型卓上試験機 EZ Test ( EZ - L ) を使用して実施例 2、3 と同じ条件にて測定した。

< 比較例 5 >

プロピレングリコールを添加しなかった以外は実施例 6 と同様にしてゲルを調製し、ゲル物性を測定した。

【0068】

実施例 6 および比較例 5 の測定結果を表 5 に示す。

20

【0069】



【表 5】

実施例／ 比較例	ゲル組成						物性		ゲルの性状
	CMC		保水剤		酸水溶液		ゲル調製後 経過時間 (日)	破壊強度 (N/mm <sup>2</sup> )	
	種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	種類 濃度 (M)	配合量 (質量%)			
実施例 6	セロゲン HE1500F	5	PG	30	クエン酸 1	65	21	>8.30	柔らかいゲル。
比較例 5	セロゲン HE1500F	5	無	—	クエン酸 1	95	21	—	弱いゲル。 物性測定不可能。
実施例 6	セロゲン HE1500F	5	PG	30	クエン酸 1	65	46	>9.55	圧縮後少し縮む。
比較例 5	セロゲン HE1500F	5	無	—	クエン酸 1	95	46	—	弱いゲル。 物性測定不可能。

プロピレングリコールを配合した実施例 6 のゲルは、ゲル調製後 2 1 日間、更には 4 6 日間保存しても高い圧縮破壊強度を示した。

【 0 0 7 1 】

これに対して C M C とクエン酸水溶液のみを混練した比較例 5 の試料では、弱い集合体状態のゲルであり圧縮破壊強度を測定することができなかった。

【 0 0 7 2 】

このように、C M C 濃度が 5 質量 % の場合には、保水剤を加えないゲルではゲル化が進行しなかったのに対し、保水剤を加えたゲルでは、ゲル化が進行し、高い強度のゲルとなることが分かる。

< 実施例 7 >

市販の C M C ( ダイセル化学工業株式会社製、C M C 1 3 8 0、エーテル化度 1 . 3 6、濃度 1 質量 % 水溶液の 2 5 での粘度は 1 6 4 0 m P a ・ s )、保水剤およびクエン酸水溶液を表 6 に示す組成で混練し、5 0 で保存した。

【 0 0 7 3 】

その後、ゲルを直径 2 c m のコルクボーラーで打ち抜き、ゲル物性を ( 株 ) 島津製作所製小型卓上試験機 E Z T e s t ( E Z - L ) を使用して実施例 2、3 と同じ条件にて測定した。

【 0 0 7 4 】

実施例 7 の測定結果を表 6 に示す。

【 0 0 7 5 】

10

20

【表 6】

実施例／ 比較例	ゲル組成					物性		ゲルの性状
	CMC		保水剤		0. 5 Mクエン酸 配合量 (質量%)	ゲル調製後 経過時間 (日)	圧縮破壊強度 (N/mm <sup>2</sup> )	
	種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)				
実施例 7	CMC1380	10	アルギン酸ナトリウム +プロピレングリコール	10+40	40	21	>9. 5 5	圧縮後縮む。
実施例 7	CMC1380	10	三酢酸グリセロール +プロピレングリコール	10+30	50	21	5. 4 4	圧縮後縮む。
実施例 7	CMC1380	10	プロピレングリコールジアセタート +プロピレングリコール	10+30	50	21	4. 0 1	圧縮後縮む。

保水剤としてプロピレングリコールの他に他の１種類を配合した実施例７のゲルは、ゲル調製後２１日間保存しても高い圧縮破壊強度を示した。

【００７７】

このように、保水剤を組み合わせることで、強度の高いゲルを作製できることが分かる。

< 実施例 ８ >

ポリ袋中でプロピレングリコール ３０ g と市販の CMC（ダイセル化学工業株式会社製、CMC １３８０、エーテル化度 １．３６、濃度 １質量％水溶液の ２５ での粘度は １６４０ mPa・s）１０ g を混合し、次いで ０．５ M クエン酸水溶液 ６０ g を加えて混ぜることによりゲルを作製した。プロピレングリコールと CMC の混合、クエン酸水溶液の添加、混練後、脱泡までに要した時間は ５分であった。

10

【００７８】

その後、試料を ５０ で保存し、実施例 ２、３と同じ条件でゲルの圧縮破壊強度を測定した。

< 参考例 ２ >

市販の CMC（ダイセル化学工業株式会社製、CMC １３８０、エーテル化度 １．３６、濃度 １質量％水溶液の ２５ での粘度は １６４０ mPa・s）１０ g を、０．５ M クエン酸水溶液 ６０ g とプロピレングリコール ３０ g との混合液に加え、あわとり練太郎で混練して袋に詰めた。混練、脱泡までに要した時間は ４５分間であった。

20

【００７９】

その後、試料を ５０ で保存し、実施例 ２、３と同じ条件でゲルの圧縮破壊強度を測定した。

< 比較例 ６ >

ポリ袋中でエタノール ３０ g と市販の CMC（ダイセル化学工業株式会社製、CMC １３８０、エーテル化度 １．３６、濃度 １質量％水溶液の ２５ での粘度は １６４０ mPa・s）１０ g を混合し、０．５ M クエン酸水溶液 ６０ g を加えて混ぜることにより試料を作製した。混合、脱泡までに要した時間は ５分間であった。

【００８０】

その後、試料を ５０ で保存し、実施例 ２、３と同じ条件でゲルの圧縮破壊強度を測定した。

30

【００８１】

実施例 ８、参考例 ２および比較例 ６の観察結果および物性測定結果を表 ７に示す。

【００８２】

## 【 表 7 】

実施例／ 比較例／ 参考例	試料作製順序	試料作製に 要した時間 (分)	試料作製直後の性状	圧縮破壊強度 (N/mm <sup>2</sup> ) および性状	
				1日後	4日後
実施例 8	(プロピレングリコール+CMC) + 酸水溶液	5	均一。透明。	> 5. 9 ほぼゲル化した。透 明。圧縮するとゲル は拡がった。ゲルの 収縮はほとんどな かった。	> 5. 9 ゲル化した。透明。 圧縮するとゲルは拡 がり、荷重を除くと 縮んだ。
参考例 2	CMC + (プロピレングリコール+ 酸水溶液)	4 5	不均一 (ダマ) 部分有 り。他の部分は透明。	> 5. 9 ゲル化した。透明。 圧縮するとゲルは拡 がり、荷重を除くと 縮んだ。	> 5. 9 ゲル化した。透明。 圧縮するとゲルは拡 がり、荷重を除くと 縮んだ。
比較例 6	(エタノール+CMC) + 酸水溶液	5	均一。白濁。	ゲル化していない。 白濁。	ゲル化していない。 やや白濁。

10

20

30

40

## 【 0 0 8 3 】

実施例 8 において、プロピレングリコールに C M C を混ぜ、そこに酸水溶液を加えた時点で硬化が始まり、ゲル作製に要した時間は 5 分のみであった。ゲル作製直後、ゲルは既

50

に均一であった。プロピレングリコールにＣＭＣを混ぜることによって、ＣＭＣ中の空気が除かれ、酸を加えた後の脱泡が容易になるものと考えられる。ゲル作製から１日後ではゲル化は完全ではなかったが、４日後には完全にゲル化した。ゲル作製から１日後、４日後のゲル強度は高く、 $5.9 \text{ N/mm}^2$ の荷重をかけてもゲルは壊れることがなかった。

#### 【００８４】

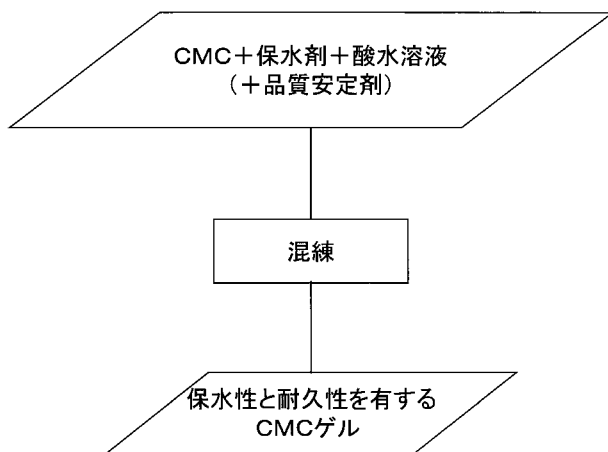
一方、参考例２においては、プロピレングリコールと酸水溶液の混合液にＣＭＣを加え、混練することによりゲルを作製したが、作製直後にはダマも認められた。しかし、ゲル作製から１日を経過した時点でゲルは均一であり、ゲル化も完全であった。ゲル作製から１日後、４日後のゲル強度は高く、 $5.9 \text{ N/mm}^2$ の荷重をかけてもゲルは壊れることがなかった。

#### 【００８５】

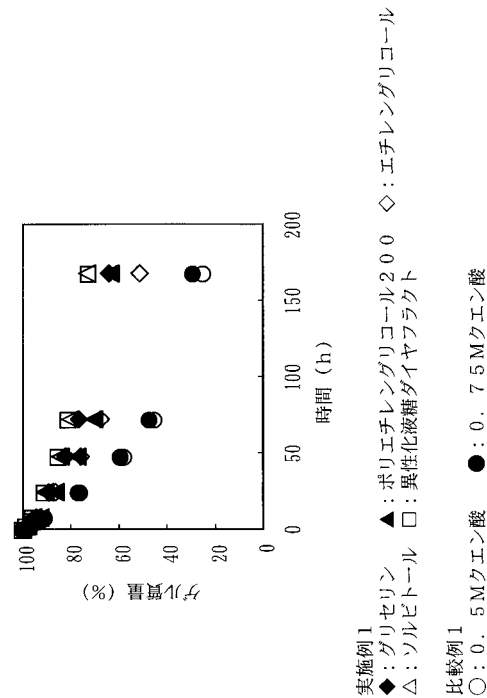
比較例６においては、エタノールにＣＭＣを混ぜ、そこに酸水溶液を加えた時点では白濁しており、硬化は起こらなかったが、全ての材料を混ぜ、脱泡までに要した時間は５分のみであった。しかし５０で１日間、更には４日間保存してもゲル化は進行せず、物性測定はできなかった。

10

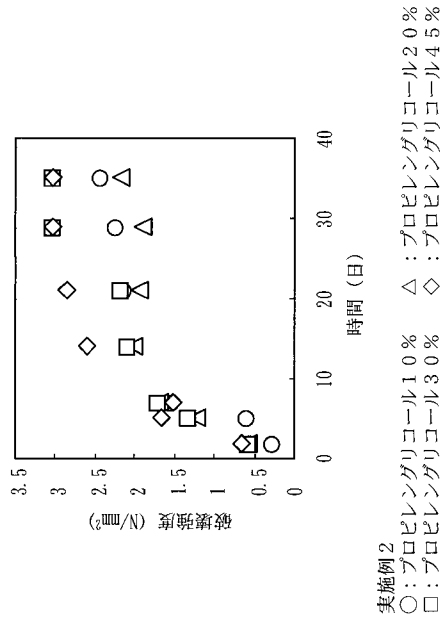
【図１】



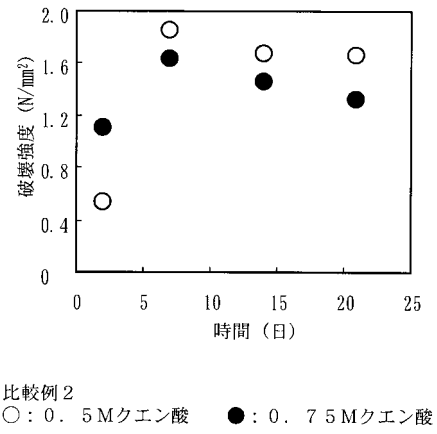
【図２】



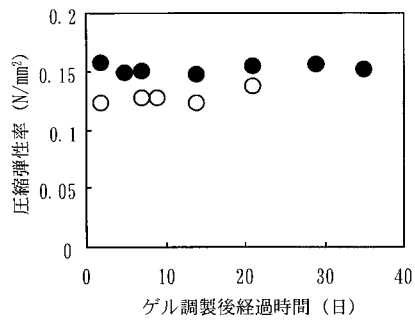
【図 3】



【図 4】



【図 5】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 瀧上 眞知子  
群馬県桐生市東久方町 1 丁目 2 番 2 3 号
- (72)発明者 廣木 章博  
群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構内
- (72)発明者 長澤 尚胤  
群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構内
- (72)発明者 宮井 皓三  
京都府京都市伏見区北寝小屋町 1 5 株式会社京都科学内
- (72)発明者 岡村 進  
大阪府大阪市中央区久太郎町 1 - 3 - 9 比果産業株式会社内
- F ターム(参考) 4F070 AA02 AB13 AC12 AC17 AC19 AC20 AC36 AC43 AC72 AE30  
FA05 FB06 FC07  
4J002 AB031 AB052 CH012 DD017 DE028 DF037 DG047 DH047 DH057 EC046  
EC056 EF037 EF067 EF077 EH046 FD147 FD202 FD206 GB00